

WATER-BASED POLYESTER POLYURETHANE RESIN

Patent number: JP61036314
Publication date: 1986-02-21
Inventor: TAMAKI YOSHIFUMI; IMAI TSUTOMU; TAKEGAWA HISAO
Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS
Classification:
- **International:** C08G18/08; C08G18/42
- **European:**
Application number: JP19840157164 19840730
Priority number(s): JP19840157164 19840730

Abstract of JP61036314

PURPOSE:To provide the titled resin composed of a specific polyester polyol and a polyisocyanate compound, containing a specific amount of pendant carboxyl group in neutralized form, and having excellent adhesivity, water-resistance and blocking resistance. **CONSTITUTION:**The objective resin can be produced by (1) reacting (A) a polyester polyol (preferably having a molecular weight of 1,000-3,000) composed of (i) an acid component composed of an aromatic dicarboxylic acid and an aliphatic or alicyclic dicarboxylic acid at a weight ratio of 70/30-100/0 and (ii) a glycol component with (B) a polyisocyanate compound (e.g. 2,4-tolylene diisocyanate) and if necessary (C) a chain extender (e.g. ethylene glycol) to effect the urethanization, and (2) neutralizing the pendant carboxyl group existing in the product at a concentration of 0.5-6wt% with ammonia or an organic amine. **USE:**Treating agent for textile, synthetic leather, etc. and various other substrate, water-based coating agent, water-based paint, water-based ink, fiber-sizing agent, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-22900

(24) (44) 公告日 平成8年(1996)3月6日

(51) Int.Cl.⁴

C 0 8 G 18/42

識別記号

NDW

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

発明の数2(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願昭59-157164

(22) 出願日 昭和59年(1984)7月30日

(65) 公開番号 特開昭61-36314

(43) 公開日 昭和61年(1986)2月21日

審判番号 平5-19251

(71) 出願人 999999999

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(72) 発明者 玉木 淑文

大阪府泉大津市条南町4-17-310

(72) 発明者 今井 勉

大阪府泉大津市森町2-11-47

(72) 発明者 竹川 久男

大阪府泉南市信達市場31-367

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

審判の合議体

審判長 茂原 正春

審判官 中野 修身

審判官 横尾 俊一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ポリエステルウレタン樹脂組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ジカルボン酸/脂肪(環)族ジカルボン酸=70/30~100/0(重量比)からなる酸成分(A-1)と分子中にカルボキシル基を有する化合物を含むグリコール成分(A-2)より構成されるポリエステルポリオールと、(B) ポリイソシアネート化合物とから得られる高分子量体中に、ペンダントカルボキシル基を0.5~6重量%含有しており、該カルボキシル基がアンモニウムもしくは有機アミンで中和されているポリエステルウレタン樹脂であって、該ポリエステルポリウレタン樹脂が水性媒体中に分散又は溶解しており、かつ、該ポリエステルポリウレタンが、その固形分に対し、前記ポリエステルポリオール(A)から導かれるポリエステルセグメントを60重量%以上含有していることを特徴とする水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物。

2

【請求項2】 (A) 芳香族ジカルボン酸/脂肪(環)族ジカルボン酸=70/30~100/0(重量比)からなる酸成分(A-1)と分子中にカルボキシル基を有する化合物を含まないグリコール成分(A-3)より構成されるポリエステルポリオールと、(B) ポリイソシアネート化合物と(C) 分子中にカルボキシル基を含有する化合物からなる鎖伸長剤とから得られる高分子量体中に、ペンダントカルボキシル基を0.5~6重量%含有しており、該カルボキシル基がアンモニウムもしくは有機アミンで中和されているポリエステルウレタン樹脂であって、該ポリエステルポリウレタン樹脂が水性媒体中に分散又は溶解しており、かつ、該ポリエステルポリウレタンが、その固形分に対し、前記ポリエステルポリオール(A)から導かれるポリエステルセグメントを60重量%以上含有していることを特徴とする水性ポリエステルポリウレタン

樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

〈産業上の利用分野〉

本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物（以下、水性ポリエステルポリウレタン樹脂という。）は、各種プラスチック、特にポリエステル基材に対する接着性に優れ、かつ優れた耐水性並びに耐ブロッキング性を有することから繊維・合皮製品の処理剤、各種基材に対する接着剤、水性コート剤、水性塗料、水性インキ、あるいは集束剤等として幅広い分野において利用することが可能である。

〈従来の技術〉

近年、公害、環境汚染等の観点から、従来の有機溶剤系樹脂に替わつて、水系樹脂に対する関心が高まってきたが、その中でも水系ポリウレタン樹脂はその優れた機械的性質から、例えば、特公昭49-16601号、特開昭47-11938号あるいは繊維、27、481（1975）に挙げられる様な人口皮革、繊維用処理剤としての用途の他に、塩基基材あるいはガラス用接着剤として幅広い分野で使用されてきた。

一方、近年ポリエステル基材は優れた強靱性を有することから成型材料、繊維材料等においてその主流をなしており、特にポリエチレンテレフタレート（PET）の延伸されたフィルムは強靱性、寸法安定性に加え、優れた透明性を有することにより、各種包装材用、磁気テープ用、電気絶縁材用、製図、写真用フィルム等広い分野への応用がなされている。かかるポリエステル基材の優れた特性を生かすためには、ポリエステル基材に対する接着性に優れるインキ、塗料、接着剤、被覆剤等の処理剤が必要であるが、一般にポリエステルの表面は高度に配向されているため接着性に乏しく従来の水系ポリウレタン樹脂では、未だ十分な接着性を有するものがないのが現状である。

それに対して従来、ポリエステル基材に対する接着性に優れた水系樹脂としては、

- ① エステル形成性スルホン酸金属塩基を含有するジカルボン酸を共重合した水性ポリエステル樹脂（特公昭47-40873号公報）
- ② スルホン酸金属塩基を含有するポリエステルポリオールをウレタン化して得られる水性ポリウレタン樹脂（特公昭54-34436号公報）
- ③ 酸成分が芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸からなり、かつ、エステル形成性スルホン酸金属塩基を含有するジカルボン酸を特定の割合で共重合した水溶性ポリエステル系接着剤（特公昭56-5476号公報）等が知られている。

〈発明が解決しようとする問題点〉

しかし、前記①、②、③の水系樹脂はいずれも充分な水分散性を得るために親水基としてスルホン酸金属塩基を多く含有しており、このため乾燥後も皮膜中に親水基

として残り充分な耐水性が得られず、高湿度下あるいは水浸漬状態では実用に耐える接着性、皮膜物性等を保持できないという欠点がある。

又、かかる水系樹脂を被覆剤として用いた場合、スルホン酸金属塩基を含有するために吸湿により経時的にブロッキングを生じ易くなり、例えばプライマーコート剤、ヒートシール用接着剤、インキ等に使用する上で大きな問題となる。

〈問題点を解決するための手段〉

かかる観点から、本発明者らは、各種プラスチック、特にポリエステル基材に対する接着性に優れ、かつ優れた耐水性並びに耐ブロッキング性を有する水系樹脂について鋭意研究した結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、第1発明が（A）芳香族ジカルボン酸／脂肪（環）族ジカルボン酸＝70/30～100/0（重量比）からなる酸成分（A-1）と分子中にカルボキシル基を有する化合物を含むグリコール成分（A-2）より構成されるポリエステルポリオールと、（B）ポリイソシアネート化合物とから得られる高分子量体中に、ペンダントカルボキシル基を0.5～6重量%含有しており、該カルボキシル基がアンモニアもしくは有機アミンで中和されているポリエステルウレタン樹脂であって、該ポリエステルポリウレタン樹脂が水性媒体中に分散又は溶解しており、かつ、該ポリエステルポリウレタンが、その固形分に対し、前記ポリエステルポリオール（A）から導かれるポリエステルセグメントを60重量%以上含有していることを特徴とする水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物であり、

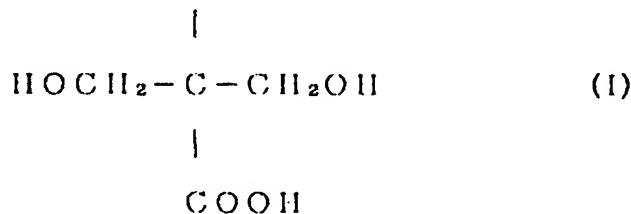
第2発明が（A）芳香族ジカルボン酸／脂肪（環）族ジカルボン酸＝70/30～100/0（重量比）からなる酸成分（A-1）と分子中にカルボキシル基を有する化合物を含まないグリコール成分（A-3）より構成されるポリエステルポリオールと、（B）ポリイソシアネート化合物と（C）分子中にペンダントカルボキシル基を含有する化合物からなる鎖伸長剤とから得られる高分子量体中に、ペンダントカルボキシル基を0.5～6重量%含有しており、該カルボキシル基がアンモニアもしくは有機アミンで中和されているポリエステルウレタン樹脂であって、該ポリエステルポリウレタン樹脂が水性媒体中に分散又は溶解しており、かつ、該ポリエステルポリウレタンが、その固形分に対し、前記ポリエステルポリオール（A）から導かれるポリエステルセグメントを60重量%以上含有していることを特徴とする水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物である。

本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物の製造において使用されるポリエステルポリオールは、これにより得られる高分子量体に優れた接着性、耐水性並びに耐ブロッキング性を付与するために、その酸成分（A-1）が芳香族ジカルボン酸／脂肪環族ジカルボン酸＝70/30～100/0（重量比）からなる主として芳香族系

ポリエステルポリオールであることが必要不可欠であり、酸成分(A-1)中の芳香族ジカルボン酸が70重量%未満の場合、皮膜の可撓性、密着性は向上するが、特にポリエステルに対する接着性及び皮膜の耐水性並びに耐ブロッキング性が著しく低下するため不適當である。

本発明において用いられる酸成分(A-1)としての芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ピフエニルジカルボン酸、1,2-ビス(フエノキシ)エタン-P,P'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びそれらの無水物あるいはエステル形成性誘導体、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸及びそれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。又、脂肪(環)族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,3-ジクロペ

R



(式中、Rは1~3個の炭素原子を有するアルキル基を示す)尚、本発明のポリエステルポリオールは、芳香族ジカルボン酸/脂肪(環)族ジカルボン酸=70/30~100/0(重量比)からなる共重合ポリエステルポリオールにのみ限定されることはなく、上記重量比の芳香族ポリエステルポリオールおよび脂肪(環)族ポリエステルポリオールの混合物であつても構わない。

又、この芳香族系ポリエステルポリオールは、最終的に得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物の固型分に対しポリエステルセグメントとして60重量%以上含有されるものである。

ここで、ポリエステルセグメントとは、最終的に得られるポリエステルポリウレタン樹脂中において、ポリエステルポリオール(A)から導かれるポリエステル骨格部位を示すものであり、上述したその含有率は、ポリエステルポリオール(A)の使用量を、ポリエステルポリウレタン樹脂の固形分、即ち、ポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネート化合物(B)と更に必要に応じ鎖伸長剤(C)との使用量の合計で割った値である。この値を上述の如く60重量%以上にするにより、樹脂の流動性が高められ密着性を更に一層向上せしめることができる。また、この効果がより顕著になる点から、なかでも70~95重量%であることが好ましい。

ンタンジカルボン酸、1,4-ジクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸およびそれらの無水物あるいはエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの酸からは、カルボキシル基は供給されない。

本発明の第1発明のグリコール成分(A-2)としては、水酸基を2個有する化合物であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の脂肪族ジオール;1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール、ビスフエノールA、ヒドロキノン及びそれらのアルキレンオキシド付加体、下記一般式(I)で表わされる2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸等の分子中にカルボキシル基を有するグリコール等が挙げられる。

本発明で用いられるポリエステルポリオール(A)は通常線状ポリマーであることが好ましいが、得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物中のポリエステルポリウレタン樹脂の水分散性、ポリエステルポリウレタン樹脂組成物の密着性を損なわない範囲において、多官能成分の使用は妨げない。かかる多官能成分としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、ジクロヘキサントリカルボン酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物あるいはエステル形成性誘導体;グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール等のポリオールが挙げられる。

本発明のポリエステルポリオール(A)の平均分子量は800~4000であることが好ましく、分子量が800未満の場合、該ポリエステルポリオールより得られるポリエステルポリウレタン中のイソシアネート含有量が多くなり過ぎるためポリエステルポリウレタン樹脂組成物の被覆の可撓性が低下して脆くなると同時に各種被接着体に対する密着性、接着性が著しく低下し、又分子量が4000を越える場合は得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂の溶解性並びに経時安定性が悪くなる為不適當である。より好ましい分子量は1000~3000である。

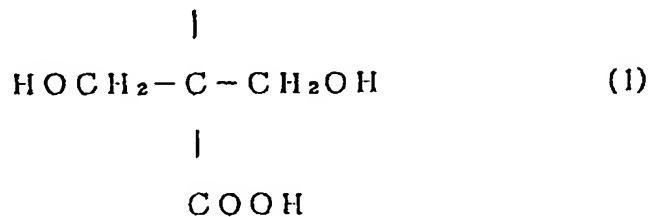
本発明において用いられる鎖伸長剤(C)としては、ペンダントカルボキシル基含有ジオール類や例えばエチ

レングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類あるいはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、イソホロンジアミン等のジアミン類及びヒドラジン等が挙げられる。

本発明の第2発明では、前記の分子中にカルボキシル基を有する化合物をグリコール成分として使用しないので、鎖伸長剤として前記一般式(1)で表わされる化合物等の分子中にカルボキシル基を有する化合物を用いることが必要である。

又、本発明で使用されるポリイソシアネート化合物(B)としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシ

R



(式中、Rは1～3個の炭素原子を有するアルキル基を示す)

で表わされる化合物をポリエステルを合成する際にグリコール成分として共重合して得られるペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールを使用する方法等が挙げられる。

本発明の第2発明は、分子中にカルボキシル基を有する化合物をグリコール成分として用いず、ペンダントカルボキシル基を含む化合物を鎖伸長剤として使用する方法である。すなわち鎖伸長剤として、前記一般式(1)で表わされる化合物で代表されるペンダントカルボキシル基含有鎖伸長剤を使用する方法、特公昭52-3438号公報(2個のカルボキシル基含有芳香族ジアミンを鎖伸長剤として使用する方法)、特開昭57-165420号公報(ポリヒドロキシル化合物とジカルボン酸無水物とからの半エステルを鎖伸長剤として使用する方法)等が挙げられる。

前記一般式(1)で表わされる化合物の使用量は、安定な水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物を得ると同時に、乾燥後の皮膜に優れた耐水性並びに各種被接着体に対する優れた密着性を付与するために重要な因子であり、得られるポリエステルポリウレタン樹脂中のペンダントカルボキシル基の含有量がポリエステルポリウレタン樹脂に対して(固型分)0.5～6重量%の範囲に入

アネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

本発明の0.5～6重量%のペンダントカルボキシル基を有する水性ポリエステルポリウレタン樹脂を得るためのカルボキシル基の導入方法としては、第1発明では、例えば下記一般式(1)

る様な量をもつて反応させることが必要である。

該カルボキシル基の含有量が0.5重量%未満の場合、ポリエステルポリウレタン樹脂組成物の皮膜の耐水性は著しく向上するが、組成物自体の安定性が低下するため不適当である。逆に6重量%を越えると各種被接着体に対する密着性は向上するが、皮膜の耐水性、特に水浸漬時の接着強度の低下が著しく不適当である。好ましい範囲は0.5～5重量%である。

次に、ペンダントカルボキシル基の重量%を測定する方法について、説明する。基本的にはカルボキシル基含有化合物等原料の仕込量から計算で求められる。

すなわち分子中にカルボキシル基を有する化合物をグリコール成分として用いる第1の発明の場合には、一般式(1)で表わされる化合物等のカルボキシル基含有化合物と酸成分とを反応させて得られる末端に水酸基を有しペンダントカルボキシル基を有するポリエステルポリオールの仕込量に、該ポリエステルポリオールの酸価に[45(カルボキシル基の分子量)/56100(KOHの分子量×10³)]を乗じた値を掛けることによりペンダントカルボキシル基の重量を算出する。この値を最終ポリウレタン樹脂の固形分の重量で割ればポリウレタン樹脂中のカルボキシル基の重量%を計算することができる。この関係は、次式で表わされ、得られる値に100を乗じた値がカルボキシル基の重量%である。

カルボキシル基含有ポリエステルポリオール¹の仕込量×カルボキシル基含有ポリエステルポリオール¹の酸価×45

最終ポリウレタン固形分の重量×56100

ペンダントカルボキシル基を含む化合物を鎖伸長剤として使用する第2の発明の場合には、一般式(1)で表わされる化合物等のカルボキシル基含有化合物の仕込量に、カルボキシル基の官能基数に[45(同上)/ペンダントカルボキシル基含有化合物の分子量]を乗じた値を

カルボキシル基含有化合物の仕込量×カルボキシル基の官能基数×45×100

最終ポリウレタン固形分の重量×カルボキシル基含有量の分子量

本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物は、従来公知のいかなる方法によつても製造が可能であり好ましくは例えば、イソシアネートに対して不活性でかつ親水性の有機溶剤に前記一般式(1)のカルボキシル基含有化合物を共重合して得られるペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオール(A)を必要に応じて鎖伸長剤(C)と共にポリイソシアネート化合物(B)と反応させるか、あるいは特定のポリエステルポリオール(A)、前記一般式(1)のカルボキシル基含有化合物及び必要に応じて鎖伸長剤(C)とをポリイソシアネート化合物(B)と反応させウレタン化した後、アンモニアもしくは有機アミンで中和して水性化(必要に応じて減圧下脱溶剤して)させることにより製造される。また、上記ポリイソシアネート化合物(B)との反応の際、イソシアネート基の当量を活性水素原子に対して過剰にすることによりペンダントカルボキシル基含有イソシアネート未端プレポリマーとした後、水中で鎖伸長させると同時に中和して水性化させることによつても得られる。ただし、ここで言う水性化とは、樹脂を水中に安定に溶解もしくは分散させることを指す。

又、上記ウレタン化反応においてゲル化を防止するためにメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、1,3-ブタンジオール等のグリコール類等の反応停止剤を使用することもできる。

かくして得られる水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物のポリエステルポリウレタンの分子量は好ましくは8,000~100,000である。特に好ましくは10,000~50,000である。

本発明で用いられるペンダントカルボキシル基を中和する塩基としては、アンモニア以外に、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリピチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の有機アミンが挙げられるが乾燥後の皮膜の耐水性を向上させるためには、水溶性であり、かつ熱によつて容易に解離する揮発性の高いものが好まし

く、特にアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。

又、本発明で用いられるイソシアネートに対しても不活性でかつ親水性の有機溶剤としては、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等が挙げられるが、ポリエステルポリウレタンの水性化後は通常減圧蒸留により除去されるため、好ましくは水より低沸点の溶剤の使用が望ましい。

本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物はそのままでも使用されるが、更にアミノプラスト樹脂、エポキシ樹脂、アジリジン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤等の架橋剤、あるいは有機金属化合物、タルク、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アスベスト、カーボン、顔料、染料、防腐剤、消泡剤、レベリング剤等の第3成分を添加しても差しつかえない。

〈作用〉

この様にしてなる水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物は、ポリエステル基材だけでなく、塩ビ、ナイロン、ポリウレタン等の各種プラスチック、繊維製品、合皮製品、あるいはアルミニウム、鉄等の金属、紙、木材、ガラス等との接着性に優れるばかりでなく、その乾燥皮膜は耐水性並びに耐ブロッキング性にも優れており、繊維・合皮製品の処理剤、各種基材に対する接着剤、水性コート剤、水性塗料、水性インキあるいは集束剤として中広く用いることができる。

〈実施例〉

次に、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物の諸物性の評価方法を下記に示すと共に実施例中の部は重量部を表わす。

密着性：試料を50μPETフィルム上に固形分10g/m²で塗布した後、80℃で1分間乾燥して得られる皮膜に対してセロハンテープによる剥離試験を行ない、基材に対する

20

30

40

50

密着性を評価する。

○……密着性極めて良好。外観変化なし

△……皮膜の一部剥離

×……皮膜の全面剥離

耐水性:40℃の温水に24時間浸漬後の密着性を評価する。

耐ブロッキング性:塗布面同志を貼り合わせ40℃、65%RHの雰囲気下で荷重10g/cm²×24時間放置後のブロッキング性を評価する。

○……全くブロッキングがなく容易にはがれる

△……表面に損傷の形跡を認めない程度の接着性

×……表面に損傷の形跡を認める程度の接着性

[ポリエステルポリオール調整]

表

ポリエステルポリオール		A	B	C	D	E	F	G
酸成分	テレフタル酸 (部)	664	996	830	830	830	996	664
	イソフタル酸	631	664	697	465	830		664
	セバシン酸			162	444		808	
	アジピン酸	321						292
グリコール成分	エチレングリコール (部)		504	456	456	374		
	1,4-ブタンジオール	472					378	619
	ネオペンチルグリコール	447		416		598	562	
	ジエチレングリコール		352		212			463
	2,2'-ジメチロールプロピオン酸	268			268		268	
芳香族ジカルボン酸/脂肪族ジカルボン酸 (重量比)		80/20	100/0	90/10	74/26	100/0	55/45	82/18
酸価		46.5	0.3	0.6	49.0	0.2	43.4	0.3
水酸基価		59.8	55.9	50.5	48.5	74.5	60.1	44.5

実施例 1

ポリエステルポリオールA1880部を減圧下120℃で脱水し、その後80℃まで冷却した後、メチルエチルケトン1360部を加え十分攪拌溶解し、次いでヘキサメチレンジイソシアネート160部を加え70℃で12時間反応させた。反応終了後、40℃まで冷却し10%アンモニア水265部を加えて中和した後、水5860部を加え水溶化した。

得られた透明な反応生成物を減圧下に65℃でメチルエチルケトン除去した後、水を加えて濃度調整を行ない不揮発分25%の安定な透明コロイド状分散体を得た。この水分散体を50μmのPETフィルム上に固形分10g/m²で塗布した後、80℃で1分間乾燥して得られる乾燥皮膜について、密着性、耐水性及び耐ブロッキング性のテストを行なった結果いずれも良好な物性が得られた。

実施例 2～4、比較例 1～3

実施例 1と同様な方法で表-1に示す各種ポリエステルポリオールを使用して実施例 2～4、比較例 1～3の

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、テレフタル酸664部、インフタル酸631部、1,4-ブタンジオール472部、ネオペンチルグリコール447部及びジブチル錫オキサイド0.5部を仕込み180～230℃で5時間エステル化した後、酸価<1になるまで230℃で6時間重縮合反応を行なった。ついで120℃まで冷却しアジピン酸321部、ジメチロールプロピオン酸268部を加え、再び170℃に昇温しこの温度で20時間反応させ、酸価46.5、水酸基価59.8のペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールAを得た。同様にしてペンダントカルボキシル基含有ポリエステルポリオールD、F、及びポリエステルポリオールB、C、E、Gを得た。(表-1参照)

1

水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物を得た。尚実施例 2、3、比較例 1、3では2,2'-ジメチロールプロピオン酸を鎖伸長剤としてウレタン化を行なった。各々の乾燥皮膜の物性を表-2にまとめて示す。

以上の結果より、本発明の水性ポリエステルポリウレタン樹脂組成物がいずれも優れた物性を有することが認められる。

実施例 5

実施例 1で得られた水分散体を50μmのPETフィルム上に固形分10g/m²で塗布した後80℃で1分間乾燥した。ついで、この処理されたフィルムにポリ塩化ビニルシート(厚さ400μm)を重ね合わせ、温度140℃、圧力1kg/cm²の熱プレスにて3秒プレスしホットメルト接着を行なった。得られた積層フィルムの接着性を評価したところ、PETフィルムの材料破壊をきたすほどの高い接着力を示した。又、この積層フィルムを40℃の温水に24時間浸漬した後の接着力も極めて良好であつた。

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリ エス テル ポリ オー ル	A	1880	2000	2200	2310	1500	1870	2500
	B							
	C							
	D							
	E							
	F							
	G							
2,2-ジメチロールプロピオン酸 (部)			134	201		603		26,8
ポリイソシ アネート	ヘキサメチレンジイソシ アネート	160	435	619	230	924	162	285
	トリレンジイソシアネート							
	4,4'-ジフェニルメタン ジイソシアネート							
	イソホロンジイソシアネ ート							
配合比 (NCO/OH)		0.95	0.98	0.99	0.92	1.0	0.93	0.95
分子量*		31000	26000	29000	22000	33000	24000	18000
芳香族ジカルボン酸/脂肪族ジカルボ ン酸 (重量比)		80/20	100/0	90/10	74/26	100/0	55/45	82/18
ペンダントカルボキシル基の含有量 (wt%)		3.4	1.7	2.2	3.5	6.7	3.2	0.3
ポリエステルセグメント含有率 (wt%)		92.2	77.9	72.8	90.9	49.6	92.0	88.9
水分散液の安定性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
密着性		○	○	○	○	△	△-×	-
耐水性		○	○	○	○	×	△	-
耐ブロッキング性		○	○	○	○	○	△-×	-

* Gel Permeation Chromatographにより求めたポリスチレン換算の数平均分子量

実施例 6、比較例 4、5

実施例 5 と同様な方法で、実施例 3、比較例 1、2 の水分散体について接着性のテストを行なつたところ、比較例 4 では水浸漬後の接着力の低下が著しく、又比較例 5 では材料破壊を伴う程の高い接着力は得られなかつたが、実施例 6 においてはいずれも良好な接着性を示し、本発明の水分散体がいずれも優れた物性を有することが認められた。(表-3 参照)

表 3

		実施例5	実施例6	比較例4	比較例5
使用した樹脂		実施例 1の水 分散体	実施例 3の水 分散体	比較例 1の水 分散体	比較例 2の水 分散体
接着 性	初期	○	○	○~△	△~×
	水浸漬後*	○	○	△~×	×

* 40℃の温水に24時間浸漬

(接着性) ○……フィルムの材料破壊あり。接着性極めて良好

△……若干界面剝離あり。接着性やや不良

×……全面が界面剝離。接着性不良

フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭53-45398 (J P, A)
特開 昭60-4515 (J P, A)
特開 昭59-138212 (J P, A)